

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：32619  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2018～2022  
課題番号：18K11715  
研究課題名（和文）使用済みLEDからのガリウムのワンポット回収

研究課題名（英文）One-pot recovery of gallium from used LEDs

## 研究代表者

清野 肇 (KIYONO, HAJIME)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50281788

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：チップLEDからのGa回収を試みた。高温乾式の還元気化-酸化析出反応を使用し、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と実際のチップLEDを用いた実験を行った。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はグラファイト粉末と混合すると1150℃付近で還元気化され、PCとPETの混合物では950℃付近で還元されることが分かった。石英ガラスの試験管容器を使用すると、試験管外部への流出がほとんどなく簡単に回収できることが示唆された。チップLEDを用いた実験では、発光素子部と電極の金属を分離する必要性が認められた。500℃で加熱し振とう処理をすることで分離できた。その後、本研究で検討した容器で加熱したところ、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が回収できた。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化ガリウム（GaN）を含む白色LEDの普及によりLED照明は急速に増加し、LEDの廃棄物も増えている。ガリウムはレアメタルであり、資源確保が課題となっている。日本では特にGa消費が多く、LED廃棄物からのGa回収が必要とされている。真空冶金や溶媒抽出などの方法が報告されているが、装置の複雑さや廃液処理の問題がある。そこで、我々は高温での還元気化-酸化析出を検討し、ガリウムを回収することができた。LEDに含まれている電極の金属を分離する必要性がみられ当初目標とした簡単な手法からは少し離れてしまったが、比較的簡単なりサイクルの一手法を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：Ga recovery from chip LEDs was attempted. Experiments were conducted using a high-temperature reduction-vaporization-oxidation deposition reaction with Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and commercially available chip LEDs, showing that Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is reduced and vaporized at around 1150 °C when mixed with graphite powder and at around 950 °C in a mixture of PC and PET. The use of quartz glass test tube containers suggests that the material can be easily recovered with little leakage out of the test tube. In an experiment using chip LEDs, it was found necessary to separate the metal from the light-emitting element and electrode, and this was accomplished by heating at 500 °C and shaking. After that, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was recovered when heated in the container studied in this study.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ガリウム リサイクル 発光ダイオード 高温 還元 気化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) を含む白色発光ダイオード (白色 LED) の普及に加え、エネルギー効率や光量制御の利点からも LED 照明は急速に増加している<sup>1)</sup>。しかしその結果として LED 照明を含む電気・電子機器の廃棄物 (E-waste) も増加している。ガリウム (Ga) はいわゆるレアメタルに分類される元素であり、需要に応じた生産調整が難しいため資源確保に注力されている。工程スクラップからの Ga 回収は行われているが E-waste からの回収は研究段階であり<sup>2)</sup>、低コストな回収方法の確立が求められている<sup>3)</sup>。使用済み LED から Ga を回収するための方法として、真空冶金<sup>4)</sup> やボールミルによる粉碎と溶媒抽出<sup>5)</sup> などが報告されている。真空冶金による手法では装置の複雑さや、溶媒抽出では廃液処理が問題になる。そこで我々は高温での還元気化・酸化析出を利用したプロセスを検討した。一般的なチップ LED の構造を Fig. 1 に示す。GaN を含む部分は樹脂に覆われており回収には GaN 部分を露出させるプロセスが必要となる。

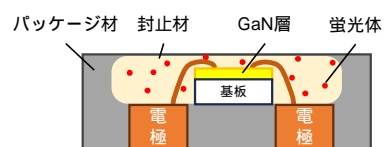
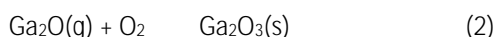
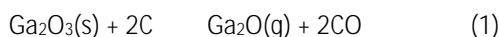


Fig. 1. チップ LED の概略図

## 2. 研究の目的

将来的には E-waste からの回収を念頭に、当面はチップ LED からの Ga 回収手法を検討することとした。我々が以前より検討していた気体透過板を備えた容器の Ga 回収への適用を確認した。

LED に用いられている GaN は 800 付近で酸化され酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) となる。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は 1100 付近で還元性の雰囲気では式 (1) のように還元気化するが、酸化性の雰囲気では式 (2) のように酸化析出する、<sup>6)</sup>



同一の温度で酸素分圧により反応を制御できるので、酸素分圧差を生じさせる容器があれば Ga を取り出すことができると考えた。

実験は以下の 3 項目に分けて行った。

- (i)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末と還元剤との反応性の調査
- (ii) 回収容器の検討
- (iii) チップ LED の加熱分解法の検討

## 3. 研究の方法

### (i) $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末と還元剤との反応性の調査

市販の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  試薬を用い高温での還元気化・析出反応を調査した。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末 (高純度化学) と還元剤としてグラファイト粉末 (和光純薬) を標準としポリカーボネート (PC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレン (PE)、ポリスチレン (PS)、ポリイミド (PI) との反応も調べた。これら樹脂は約 1 mm 大のペレットだが PI のみテープ状であった。混合した試料を研究室自作の熱天秤装置で重量変化を測定した。

### (ii) 回収容器の検討

当初横型の管状炉を用い実験を行った。回収容器にはるつぼ（CW るつぼ，ニッカトー）に気体透過性を持たせたふたを設置した。蓋は厚さ 1 ミリのセラミック板（F 電解隔膜，ニッカトー）から成り，中央  $\phi 10$  の穴を設けそこに石英ガラスファイバー製フィルター（QR-100，advantec）を接着した。るつぼ内部の確認を容易にするため，石英ガラス管に気体透過性の蓋を接着する形状も検討した。次に管状炉を縦向きにし，試験管形状の石英ガラス製容器を検討した。この場合  $\phi 15$  で長さ 150 mm とした。電気炉内の雰囲気はいずれの場合も  $Ar/O_2 = 95/5$  kPa とした。試料にはモデル化合物として  $Ga_2O_3$  粉末（高純度化学）と還元剤としてグラファイト粉末（和光純薬）もしくは各種樹脂を用いた。 $Ga_2O_3$  粉末と還元剤の混合試料を回収容器内に配置し，回収容器を電気炉中央に設置し加熱した。保持時間は 1 h を標準とした。加熱後容器内に白色の結晶が析出した。析出場所の名称を Fig.2. に示した。

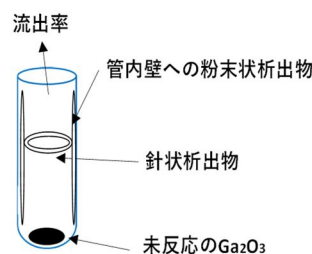


Fig.2 容器の外観と加熱後の析出場所の名称

(ii) チップ LED の加熱分解法の検討

Table 1 に本研究で対象とした市販のチップ LED を示した。これらるつぼに入れ加熱し様子を見た。加熱後試料は直径 12 mm 高さ 50 mm のガラス製容器に入れ，ふり幅約 10 cm で振とうした。振とう後 GaN 層を含む基板が分離できた場合は(ii)で検討した容器を用い回収実験を行った。

Table 1 本研究で対象としたチップ LED

メーカー	型番	用途
OSRAM	GW JDSRS1.EC	照明
ローム	SMKL18WBJAW	照明
日亜化学	NJSW157JT	LCD バックライト

4. 研究成果

(i)  $Ga_2O_3$  粉末と還元剤との反応性の検討

Fig. 3 は、各種還元剤を  $Ga_2O_3$  粉末と混合し，Ar 雰囲気中で加熱した場合の TG 結果である。還元剤が PE，PS の場合，500 付近ですべて分解し

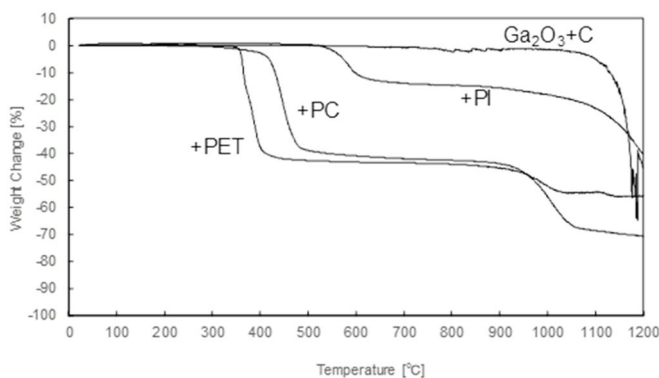


Fig. 3.  $Ga_2O_3$  と各種還元剤との混合粉末の重量減少曲線

てしまったのでグラフには載せていない。グラファイトとの混合試料（図中  $Ga_2O_3 + C$ ）を加熱した場合、混合物の重量は 1150 付近で減少し始めた。PI と  $Ga_2O_3$  の混合物の重量減少は、約 600 で確認され、その後、1100 付近から徐々に重量が減少していることが確認された。この重量減少曲線と PI 単体で測定したときの重量減少曲線と大きな差がないことから、PI と  $Ga_2O_3$  は特に反応しないと考えられた。PC と  $Ga_2O_3$  を混合して加熱した場合、約 450 と 950 の二段階の重量減少が確認された。PC の熱分解は約 450 で起こるので 1 回目の重量減少は PC の熱分解により、2 回目の重量減少は PC 熱分解後の残渣と  $Ga_2O_3$  との反応によるものであると考えられた。PET 樹脂を用いた場合も PC の場合と同様の結果を示した。したがって、 $Ga_2O_3$  は PC お

よび PET の残渣と反応し約 950 で気化したと考えられた。またグラファイトを還元剤とした試料との比較から、PC および PET 樹脂には還元温度を低下させる効果があることが分かった。

## (ii) 回収容器の検討

Table 2 加熱条件と収率

番号	温度(°C)	収率(%)	針状析出物の収率(%)	粉末状析出物の収率(%)	未反応の試料 (%)	流出率 (%)
1	1200	77	0	77	13	1
2	1050	19	1	18	81	0
3	1100	52	4	48	49	0
4	1150	64	4	60	36	0
5	1200	61	11	50	39	0
6	1250	77	16	61	23	0
7	1300	75	15	60	24	0

付着した試

料を回収できない、接着剤の揮発成分のため重量変化が生じ、回収率の見積りに支障が出るなどの欠点が問題となった。そこで電気炉を縦型に変更し石英ガラスの試験管型の容器に変更した。接着剤を使用しないことでより正確に回収率を算出できるようになった。ここで収率は以下のように定義した。

$$\text{収率(\%)} = (\text{粉末状析出物} + \text{針状析出物}) / \text{容器に投入した Ga}_2\text{O}_3 \times 100$$

容器内壁に薄く粉末状に、ある程度まとまって針状に結晶が析出した(析出場所については Fig.2. を参照)。試験管型の容器での回収率のまとめを Table 2 に示す。番号 1 では還元剤にグラファイト粉末を用いた。番号 2 以降では還元剤に PC を用いた。温度を変えた場合、より低温の 1050 から還元気化-酸化による反応が観察された。1250 で回収率が 75% となった。ほとんどの容器で外部への流出が 0 になり、試験管形状だけで特に対策をしなくても流出が抑えられることが分かった。

## (iii) チップ LED の加熱分解法の検討

通常チップ LED のパッケージ材は有機樹脂、封止材はシリコン樹脂である (Fig. 1. 参照)。これらのチップ LED を加熱して分解挙動を観察した (Fig. 4)。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元気化が起きる 1000 以上の加熱では電極由来の金属が熔融し GaN を含む基板部分が取り出せなかった。そこで加熱を 500 にし、熱処理したチップ LED をガラス瓶で振とうしたところ、発光素子部、金属、パッケージ由来と思われる残渣に分離した (Fig. 5)。発光素子のみ取り出しグラファイト粉末と混合し、(ii) で検討した容器を用いて 1200 で加熱した。実験後容器内壁に白色粉末が析出した部分が認められ (Fig. 6)、SEM-EDS 分析からこの粉末には Ga が含まれていることを確認した。試料量が少ないことから回収率は測定できなかった。

## まとめ

チップ LED から高温乾式の還元気化 - 酸化析出反応を用いて Ga の回収を試みた。含まれている GaN は高温で酸化されるのでモデルとしては Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用い一部実際のチップ LED をもちいた。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はグラファイト粉末と混合すると 1150 付近で還元 - 気化されることを確認した。

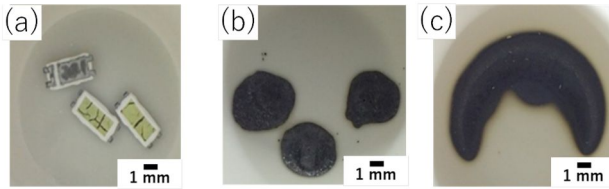


Fig. 4. 日亜化学社製のチップ LED を (a) 800 , (b) 1000 , (c) 1200 で加熱した時の様子 .

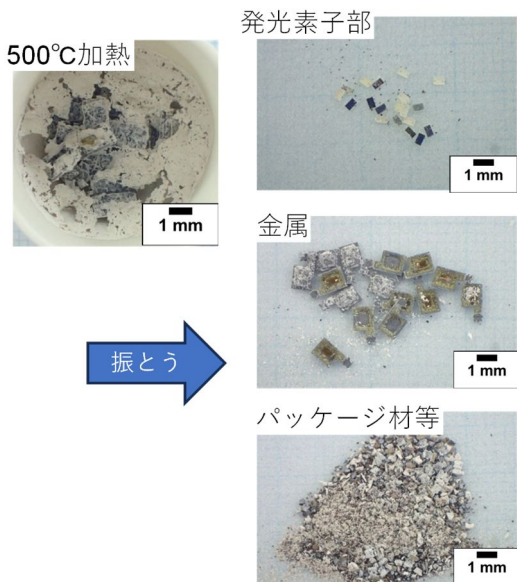


Fig. 5. オスラム社製のチップ LED を 500 で加熱したときの様子と、振とう処理をして各種部材に分離させた例 .



Fig. 6. オスラム社製のチップ LED を加熱分離して発光素子部を取り出しグラファイトと混合して加熱した回収容器 .

PC,PET と混合すると 950 付近で還元された .PC と PET に還元温度を低下させる効果があることが分かった . 石英ガラスの試験管型容器を用いることで、試験管底部に還元剤とともに設置した  $Ga_2O_3$  は加熱されると試験管内壁に析出し、外部への流出はほとんどなく簡単な容

器で回収できることが示唆された . 市販のチップ LED を用いて実験したところ、電極の金属と GaN を含む発光素子部を分ける必要性が認められた . 500 で加熱し振とう処理をすることで発光素子部を分離できた . この発光素子部を本研究で検討した容器で加熱したところ、 $Ga_2O_3$  が回収できた .

#### 参考文献

1. Zisis, G.; Bertoldi, P.; Serrenho, T., Publications Office of the European Union, : 2021.
2. Buchert, M. M., Andreas; Bleher, Daniel; Pingel, Detlef, . Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. Germany: N. p., 2012. Web...
3. Rahman, S. M. M.; Pompidou, S.; Alix, T.; Laratte, B., Sustainable Production and Consumption, **2021**, 28, 1178-1191.
4. Zhan, L.; Xia, F.; Xia, Y.; Xie, B.,. ACS Sustainable Chemistry & Engineering **2018**, 6 (1), 1336-1342.
5. Swain, B.; Mishra, C.; Kang, L.; Park, K. S.; Lee, C. G.; Hong, H. S.,. Environmental Research **2015**, 138, 401-8.
6. Balkas, C. M.; Davis, R. F., Journal of the American Ceramic Society **1996**, 79 (9), 2309-2312.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hajime KIYONO, Yasuyuki MATSUO, Takuto MISE, Kohei KOBAYASHI, Hanan ALHUSSAIN	4. 巻 128
2. 論文標題 Synthesis of GaN nano-particles by NH3 nitridation of mixed -Ga2O3 and GaN powders	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 665-669
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小林浩平, 日野拓真, 久保木有香, 清野肇, 明石孝也
2. 発表標題 還元気化 酸化析出プロセスによるGa回収法のためのチップLEDの熱分解挙動の調査
3. 学会等名 資源・素材学会2020年度春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kohei Kobayashi, Yuka Kuboki, Takaya Akashi, Hajime Kiyono
2. 発表標題 INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOR OF LED AND THE EFFECT OF COMPOUNDS ON GALLIUM RECOVERY USING REDUCTION VAPORIZATION-OXIDATION DEPOSITION
3. 学会等名 14th SOUTH EAST ASIAN TECHNICAL UNIVERSITY CONSORTIUM SYMPOSIUM (SEATUC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林浩平, 日野拓真, 石鍋翼, 久保木有香, 清野肇, 明石孝也
2. 発表標題 還元気化-酸化析出を利用したGa回収における樹脂の影響とLEDの熱分解挙動の調査
3. 学会等名 資源・素材2019 (京都)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春日井若菜, 藤井 匠, 杉森晃祐, 人見耕平, 清野 肇
2. 発表標題 -Ga2O3の樹脂による還元-気化の促進効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会関東支部 第38回 関東支部研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関